

Цветометрическое определение хлоридов в воде с использованием газовой экстракции и метилового оранжевого

***^{1,2}М.О. Горбунова, ¹Е.М. Баян, ¹А.В. Шевченко, ²М.С. Кулягинова**

¹Южный федеральный университет, Российская Федерация, 344090,
г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7

²Ростовский государственный медицинский университет,
Российская Федерация, 344022, г. Ростов-на-Дону, пер. Нахичеванский, 29

*Адрес для переписки: Горбунова Марина Олеговна, E-mail: mg700@mail.ru

Поступила в редакцию 17 июля 2017 г., после исправления – 11 августа 2017 г

В статье представлена чувствительная и селективная методика количественного определения хлоридов в воде, основанная на окислении их перманганатом калия в сернокислой среде, газовой экстракции образующегося хлора и цветометрическом определении с использованием реактивной индикаторной бумаги, импрегнированной метиловым оранжевым. Описана простая и доступная установка, позволяющая реализовать эту комбинацию и проводить определение в полевых условиях без пробоподготовки. Высокая селективность методики обеспечивается проведением реакции образовавшегося хлора с метиловым оранжевым вне анализируемого раствора. Предложен способ приготовления реактивной индикаторной бумаги с равномерным и воспроизводимым распределением реагента. Выбраны условия, обеспечивающие полноту окисления хлоридов и воспроизводимое извлечение образующегося хлора из анализируемого раствора. Для количественного определения рекомендован метод цветометрии с использованием сканирования и обработки цветowych изображений. В качестве наиболее чувствительного и перспективного аналитического сигнала выбрана зеленая координата цвета G в системе RGB. Представлены градуировочные графики экспоненциального и линейного вида и их уравнения. Предел обнаружения составляет 0.004 мг/л, диапазон определяемых концентраций – 0.1-1.5 мг/л, время единичного определения – 25 минут. Успешно проведена апробация на природных водах реки Дон. Разработанная методика проста в исполнении, доступна, не предусматривает использования дорогостоящих реактивов и оборудования, что особенно актуально при проведении мониторинговых исследований.

Ключевые слова: хлориды, селективное определение, динамическая газовая экстракция, цифровая колориметрия

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2017, vol. 21, no. 3, pp. 274-280

DOI: 10.15826/analitika.2017.21.3.007

Digital colorimetric determination of chlorides in water using gas extraction and methyl orange

***^{1,2}M.O. Gorbunova, ¹E. M. Bayan, ¹A.V. Shevchenko, ²M.S. Kulyaginova**

¹Southern Federal University, Zorge st., 7, 344090, Rostov-on-Don,
Russian Federation

²Rostov State Medical University of the Ministry of Healthcare of Russian Federation, Nakhichevansky lane, 29,
344022, Rostov-on-Don, Russian Federation

*Corresponding author: Marina O. Gorbunova, E-mail: mg700@mail.ru

Submitted 17 July 2017, received in revised form 11 August 2017

The article presents a sensitive and selective method for the quantitative determination of chlorides in water based on the oxidation of potassium permanganate in sulfuric acid, gas extraction of the formed chlorine and subsequent digital colorimetric determination using the reactive indicator paper impregnated with methyl

orange. A simple and affordable installation is described that makes it possible to realize this combination and carry out the determination without the sample preparation. The high selectivity of this technique is ensured by the fact that the reaction of the formed chlorine with methyl orange is carried out outside the analyzed solution. The method for preparing the reactive indicator paper with a uniform and reproducible distribution of the reagent is proposed. Conditions providing the completeness of chlorides oxidation and reproducible extraction of the resulting chlorine from the test solution are selected. The method of digital colorimetry using scanning and color images processing is recommended for the quantitative determination. The green coordinate G in the RGB system is chosen as the most sensitive and promising analytical signal. Exponential and linear calibration functions and their equations are presented. The limit of detection was $0.004 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the concentration range was $0.1\text{--}1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The time of single determination was 25 minutes. The technique was successfully tested for the analysis of the Don River water. The developed method of analysis is simple in execution, available, and does not require any expensive reagents or equipment. Therefore, the method can be recommended for the monitoring studies.

Keywords: chlorides, selective detection, dynamic gas extraction, digital colorimetry

ВВЕДЕНИЕ

Содержание хлоридов в природной и водопроводной воде входит в перечень обязательных нормируемых показателей качества вод и регламентируется предельно допустимыми концентрациями (ПДК), которые установлены для объектов рыбохозяйственного (300 мг/л), хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения (350 мг/л) [1]. Это обусловлено тем, что при повышении концентрации хлоридов ухудшаются вкусовые качества воды и она становится непригодной для питьевого водоснабжения и использования для технических и хозяйственных целей.

Арсенал методов для определения хлоридов увеличивается с каждым годом. Разрабатываются новые методики, в том числе физико-химические с применением дорогостоящего оборудования, что не позволяет проводить анализ в полевых условиях [2–4]. При этом к использованию в гидрохимических лабораториях рекомендованы классические титриметрические методы и, особенно, argentометрический [1] с применением дорогостоящего нитрата серебра. Учитывая, что в ходе ежегодных мониторинговых исследований анализу подвергается достаточно большое количество проб, необходимость поиска новых экономичных методов становится очевидной.

Наиболее перспективным направлением в решении поставленной задачи является разработка тест-методов, которые успешно применяются в анализе различных объектов [5]. Они предусматривают использование готовых индикаторных форм в виде таблеток, пленок, порошков, бумажных полос и позволяют экспрессно проводить не только тестовый контроль, но и количественное определение [6–9]. Следует отметить, что число тест-методов для определения хлоридов весьма ограничено [5, 10–12]. Большинство из них предусматривают погружение твердофазного реагента в анализируемый раствор. В связи с этим их основным недостатком является мешающее влияние других компонентов пробы, для устранения которого требуется дополнительная пробоподготовка. Таким образом, разработка селективных и

чувствительных индикаторных тест-систем для проведения оперативного внелабораторного анализа остается актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена изучению возможности цветометрического определения хлоридов с использованием газовой экстракции хлора и реактивной индикаторной бумаги (РИБ), импрегнированной метиловым оранжевым (МО).

Экспериментальная часть

Реагенты. В работе использовали реактивы марки «х.ч.» или «ч.д.а.». Растворы готовили на дистиллированной воде. Рабочие растворы хлоридов готовили разбавлением концентрированного раствора хлорида натрия, концентрацию которого устанавливали argentометрическим титрованием по РД 52.24.407 [1].

Оборудование. Массы реагентов определяли на аналитических весах 2-го класса ВЛР-20 (Госметр) с погрешностью $\pm 0.0001 \text{ г}$. pH растворов контролировали pH-метром pH-150 МИ (ООО «Измерительная техника»). Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2МП (АООТ «Загорский оптико-механический завод»). Сканирование цветовой шкалы осуществляли с помощью сканера Canon CanoScan LiDE 210 (Canon) на белом фоне с разрешением 300 ppi. Цветоделение и определение значений цветовых координат R, G и B выполняли в графическом редакторе Adobe Photoshop 7.0. Для прокачивания воздуха через тест-систему в лабораторных условиях использовали микрокомпрессор «Hailea Aco-6601», в полевых – автономный микрокомпрессор «Jebo 3800DC».

Методика приготовления РИБ. Полосу фильтровальной бумаги (ГОСТ 12026-76 с размером пор 840 нм) шириной 5 см опускали в подкисленный серной кислотой до pH = 2 раствор МО с концентрацией 0.1 г/л. Выдерживали в этом растворе 1 минуту, а затем сушили на часовом стекле в сушильном шкафу при температуре около 70 °С и разрезали на полоски для единичного определения размером 2.5x0.7 см. Готовая РИБ имеет устойчивую интенсивную розовую окраску и пригодна к использова-

нию в течение 6 месяцев при хранении в плотно закрытой склянке из тёмного стекла.

Для количественной оценки равномерности распределения МО по поверхности бумаги и воспроизводимости нанесения реагента рассчитывали значения относительного стандартного отклонения измерения коэффициентов диффузного отражения для различных участков поверхности бумаги в пределах одного образца и для различных образцов в пределах одной партии, которое составило 0.02-0.03, что подтверждает хорошую воспроизводимость процедуры приготовления РИБ.

Реакционная система для определения хлоридов. Реакционная система (рис. 1) состояла из стеклянного сосуда 1, закрываемого резиновой пробкой 2, в которую вставлено индикаторное устройство 3 с прорезью для размещения полоски РИБ, микрокомпрессора 4, полимерного шланга 5, барботера 6 и предназначена для определения летучих компонентов, извлекаемых потоком воздуха из анализируемого раствора [13-15]. Взаимодействие определяемого компонента с реагентом происходит на поверхности РИБ.

При проведении определений в хлорированных водах на месте пробоотбора между микрокомпрессором и реакционным сосудом помещали склянку с подкисленным серной кислотой раствором МО ($C = 0.1 \text{ г/л}$) для очистки воздуха от примеси хлора (элемент 7 на рис. 1).

Приготовление цветовой шкалы. Из исходного раствора хлорида натрия с концентрацией 0.01 мг/мл готовили серию стандартных растворов с концентрацией хлоридов 0; 0.1; 0.2; 0.5; 1.0; 1.5 мг/л.

Полученные растворы поочередно помещали в реакционный сосуд 1 (рис. 1), приливали 2 мл концентрированной серной кислоты и добавляли 10 мл перманганата калия с концентрацией 0.2 моль/л. Отверстие сосуда плотно закрывали пробкой с индикаторным устройством, в которое была помещена полоска РИБ. Включали микрокомпрессор и пропускали через раствор воздух в течение 20 минут со скоростью 2.8 л/мин. Скорость и время прокачивания выбраны экспериментально и обеспечивают воспроизводимые результаты по извлечению хлора из раствора. По окончании газовой экстракции полоску вынимали из индикаторного устройства и присваивали номер от 1 до 6 (рис. 2). Окраска реакционной зоны устойчива в течение 6 месяцев при хранении в закрытой склянке из тёмного стекла.

Градуировочный график для количественного определения хлоридов цветометрическим методом. Цветовую шкалу сканировали, в графическом редакторе Adobe PhotoShop получа-

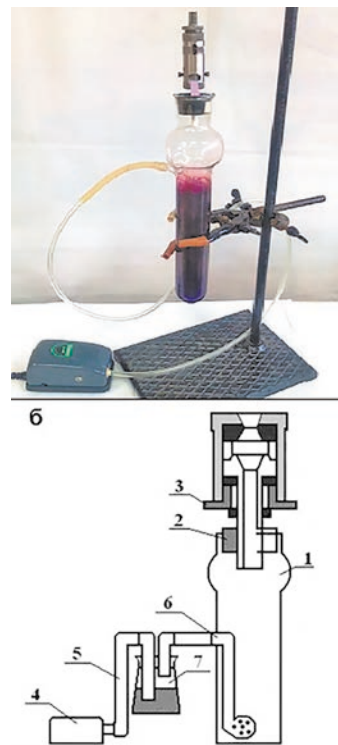


Рис. 1. Реакционная система с использованием газовой экстракции и РИБ: фото (а) и схема установки со склянкой для очистки воздуха (б)

Fig. 1. Reaction system using gas extraction and reactive indicator paper: photo (a) and an installation scheme with a bottle for cleaning air (b)

ли значения зеленой координаты цвета G и строили градуировочный график. Описывали зависимость координаты G от концентрации хлоридов возрастающей экспонентой первого порядка $y = 166 + 76 \cdot (1 - \exp(-C(\text{Cl}^-) / 0.5))$, где $C(\text{Cl}^-)$ – концентрация хлоридов, мг/л.

Цветометрическое определение хлоридов.

В реакционный сосуд 1 (рис. 1) помещали аликвоту исследуемой воды, разбавляли до 100 мл дистиллированной водой, добавляли реагенты и проводили определение, как описано при приготовлении цветовой шкалы. Затем полоску РИБ сканировали, находили значение координаты цвета G, определяли концентрацию хлоридов по градуировочному графику и рассчитывали содержание хлоридов в исходной пробе (мг/л) по формуле $C_x = C(\text{Cl}^-) \cdot 100 / V_{\text{ал}}$, где $C(\text{Cl}^-)$ – концентрация хлоридов по градуировочному графику, мг/л; $V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты.

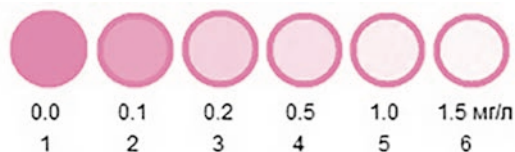


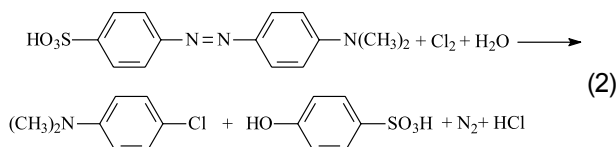
Рис. 2. Цветовая шкала для определения хлоридов
Fig. 2. The color scale for determination of chlorides

Результаты и их обсуждение

Определение основано на реакциях окисления хлоридов



и обесцвечивания МО хлором (2) [16]



В качестве окислителей для проведения реакции (1) могут служить традиционно используемые для этих целей нелетучие вещества, потенциал которых больше 1.36 В. Нами для полного окисления хлоридов выбран перманганат калия (1.51 В). К 100 мл анализируемого раствора рекомендовано добавлять 10 мл 0.2 М раствора окислителя. Кислотность среды создается добавлением 2 мл концентрированной серной кислоты. Реакция окисления хлоридов проводится в сосуде 1 (рис. 1) с одновременным извлечением образующегося хлора из раствора потоком воздуха, который подается микрокомпрессором 4, что способствует смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции.

Подобраны условия, обеспечивающие воспроизводимое извлечение образующегося хлора из анализируемого раствора: скорость подачи воздуха и время газовой экстракции. Экспериментально установлено, что оптимальная скорость подачи потока воздуха составляет 2.8 л/мин. Увеличение скорости приводит к нарушению четкой границы реакционной зоны, а снижение – к увеличению времени анализа. Время экстракции варьировали от 5 до 30 минут, после чего в анализируемом растворе определяли остаточное содержание ($C_{\text{ост}}$) и рассчитывали степень извлечения хлора по формуле: $(C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}) \cdot 100 / C_{\text{исх}}$ %. Зависимость степени

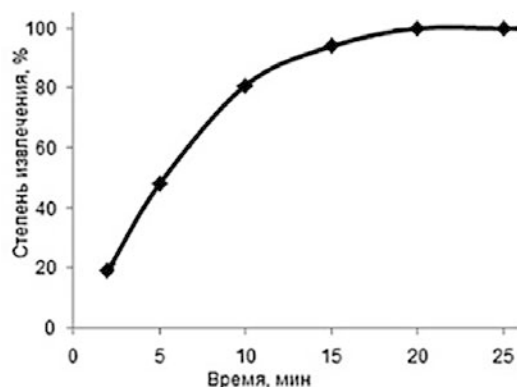


Рис. 3. Зависимость степени извлечения хлора от времени газовой экстракции

Fig. 3. Dependence of the chlorine extraction degree on the gas extraction time

извлечения хлора из пробы от времени газовой экстракции, представленная на рис. 3, свидетельствует о том, что практически полное извлечение 10 мг Cl_2 из 100 мл раствора при скорости подачи воздуха 2.8 л/мин достигается за 20 минут. При этом общее время выполнения единичного определения составляет 25 минут, что удовлетворяет требованиям к экспрессности методик.

После извлечения потоком воздуха из раствора хлор достигает поверхности РИБ, вставленной в индикаторное устройство 3 реакционной системы (рис. 1) и вступает в реакцию с МО, адсорбционно закрепленным на целлюлозном носителе, в результате чего розовая окраска РИБ в реакционной зоне обесцвечивается. Таким образом, реакция красителя с хлором протекает вне анализируемого раствора, что значительно повышает селективность определения. Десорбция красителя под воздействием потока воздуха с поверхности бумаги не наблюдается. Следует отметить, что использование газовой экстракции позволяет совместить проведение аналитической реакции и концентрирование, а также избежать десорбции образующихся продуктов. Это является очевидным преимуществом по сравнению с методиками, предусматривающими погружение тест-полосок в анализируемый раствор.

Диапазон определяемых концентраций хлоридов был установлен экспериментально в процессе приготовления цветовой шкалы с использованием модельных растворов, концентрации которых выбраны с учетом теории цветности [17], согласно которой изменение окраски на сорбенте хорошо воспринимается глазом при шаге концентрации, примерно пропорциональном $\ln 2$. Изготовленная по приведенной выше методике шкала представляет собой набор полосок реактивной бумаги с круговыми пятнами, интенсивность розовой окраски уменьшается с увеличением концентрации хлоридов (рис. 2). Различие в интенсивности окрашивания реакционной зоны при проведении анализа в выбранных условиях наблюдается в диапазоне от 0.1 до 1.5 мг/л.

Количественное определение с использованием твердофазных аналитических реагентов предусматривает применение методов оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии, таких как твердофазная спектрофотометрия, спектроскопия диффузного отражения (СДО) и цветометрия. Учитывая поставленную задачу, а именно требования к разрабатываемой методике: доступность и низкая стоимость в сочетании с экспрессностью, выбор был сделан в пользу цветометрии. С целью оценки возможности использования в качестве аналитического сигнала цветометрических характеристик окрашенной реакционной зоны РИБ цветовую шкалу сканировали, обрабатывали, используя программное обеспечение Adobe PhotoShop, и получали значения R, G и B координат.

Таблица 1

Коэффициенты экспоненциальных уравнений зависимости координат цвета от концентрации хлоридов

Table 1

Dependence of the exponential equations coefficients of color coordinates on the chloride concentration

Параметры регрессии	R	G	B
y_0	243	166	234
A	9	76	14
t	0.49	0.51	0.28
A/t	18	149	50
R^2	0.9835	0.9974	0.9919

Процесс обесцвечивания розовой окраски в реакционной зоне РИБ приводит к увеличению интенсивности всех трех компонент цвета. Для выбора наиболее чувствительного и перспективного аналитического сигнала зависимости R, G и B координат от концентрации хлоридов описаны с помощью экспоненциальных уравнений первого порядка $y = y_0 + A(1 - \exp(-C(\text{Cl}^-)/t))$, параметры регрессии которых y_0 , A и t представлены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что для координаты G наблюдается максимальное значение «амплитуды» изменения аналитического сигнала (A) и величины A/t , которая характеризует крутизну графической зависимости. Согласно [18] величина A/t является критерием выбора оптимальной цветовой координаты, т.к. чем больше её значение, тем ниже предел обнаружения. Таким образом, для цветометрического определения хлоридов по предлагаемой методике в качестве аналитического сигнала следует выбрать зеленую координату G. Вид градуировочного графика представлен на рис. 4, а. Для удобства экспоненциальная зависимость может быть переведена в линейный вид: $-\ln((y_0 - y)/A + 1) = C(\text{Cl}^-)/t$ (рис. 4, б) и описана уравнением $Y = 0.9X$ ($R^2 = 0.9925$), где $Y = -\ln((y_0 - y)/A + 1)$, $X = C(\text{Cl}^-)/t$. Диапазон определяемых концентраций составляет от 0.1 до 1.5 мг/л с пределом обнаружения, рассчитанным по 3s-критерию, 0.004 мг/л.

Апробация методики на реальных объектах.

Учитывая схему определения хлоридов (экстракционное извлечение и проведение реакции вне анализируемого раствора), разработанная методика может быть использована для анализа различных объектов. Нелетучие соединения, которые не образуют газообразных веществ в кислой среде, не влияют на окраску РИБ. Это было подтверждено определением хлоридов в присутствии растворов некоторых распространенных солей. Установлено, что 1 М концентрации катионов Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , NH_4^+ и анионов H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_3^- , I^- оказывают незначительные эффекты, которые ниже или сопоставимы с тройным стандартным отклонением. Определению мешают бромиды в соотношении 1 : 1, поэтому методика не может быть

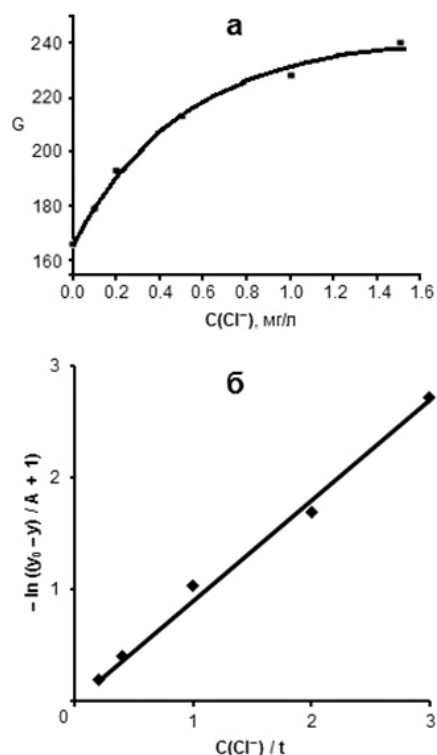


Рис. 4. Градуировочные графики для определения хлоридов экспоненциального (а) и линейного вида (б)

Fig. 4. Exponential (a) and linear (b) calibration functions for the determination of chlorides

применена в анализе минеральных, морских и попутно-пластовых вод. Для анализа этих объектов следует применять схему раздельного последовательного окисления.

Учитывая, что в речных водах и водах пресных озер содержание хлоридов колеблется от десятков до сотен, а иногда и тысяч миллиграммов на литр, а содержание бромидов лежит в пределах от 0.001 до 0.2 мг/л [1], апробацию методики для целей гидрохимического анализа проводили на пробах воды реки Дон (г. Ростов-на-Дону), в которой по данным Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды концентрация хлоридов составляет 120-140 мг/л [19]. Отбор проб воды проводили в соответствии с ГОСТ 31862-2012 «Вода. Общие требования к отбору проб» [20]. Для проверки достоверности результатов анализа в качестве контрольного метода использовали аргентометрическое титрование по методу Мора по РД 52.24.407 [1]. Исходя из средней концентрации хлоридов в анализируемом объекте и учитывая рабочий диапазон экстракционно-цветометрической методики, объем аликвоты составил 0.5-1.5 мл, т.е. в 100 раз меньше, чем для титриметрического определения.

Результаты, полученные цветометрическим и титриметрическим методами, представлены в табл. 2. Сравнение по критерию Фишера свидетельствует о том, что между результатами, полученными

Таблица 2

Результаты определения хлоридов цветиметрическим и титриметрическим методами в пробах воды реки Дон (г. Ростов-на-Дону) ($n = 4$; $P = 0.95$; $F_{\text{табл}} = 9.28$; $t = 3.18$)

Table 2

The results of chlorides determination by colorimetric and titrimetric methods in water samples of the Don River (Rostov-on-Don) ($n = 4$; $P = 0.95$; $F_{\text{table}} = 9.28$; $t = 3.18$)

№ пробы	Цветометрия		Титриметрия		F
	$\bar{x} \pm \delta$	S_r	$\bar{x} \pm \delta$	S_r	
1	133 ± 4	0.018	127 ± 3	0.015	1.57
2	129 ± 3	0.014	135 ± 2	0.010	1.19
3	133 ± 4	0.019	140 ± 3	0.013	1.76
4	131 ± 2	0.010	128 ± 2	0.010	1.17

Примечание: \bar{x} – среднее значение параллельных определений, мг/л.

Таблица 3

Проверка правильности результатов определения хлоридов методом «введено-найденно»

Table 3

Validation of the chlorides determination results by the “introduced-found” method

Определено, (р. Дон), мг/л	Введено, мг/л	Найдено, \bar{x} , мг/л	$\theta = \bar{x} - C$
132.6	10.0	142.0	-0.6
129.0	10.0	139.3	0.3
133.3	10.0	144.7	1.4
130.6	10.0	139.7	-0.9

ми двумя методами, наблюдается хорошая сходимость. Прецизионность показана в виде среднего квадратического отклонения результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости (S_r).

Правильность разработанной методики оценивали по результатам определения добавок хлоридов в пробах природных вод. Для оценки правильности измерений использовали величину θ , представляющую собой разность между найденным средним значением \bar{x} и суммой добавки и концентрации хлоридов в анализируемой воде C (табл. 3). Результаты, представленные в табл. 2 и 3, свидетельствуют о правильности и повторяемости предлагаемой методики определения хлоридов.

При использовании разработанной методики в анализе хлорированных вод следует сначала без добавления перманганата калия провести определение хлора [13], а затем проводить определение хлоридов в дехлорированной воде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показана возможность определения хлоридов с предварительной газовой экстракцией хлора по изменению окраски реакционной зоны РИБ, импрегнированной метиловым оранжевым, в диапазоне от 0.1 до 1.5 мг/л с пределом обнаружения 0.004 мг/л. Методика характеризуется высокой чувствительностью и селективностью. Проведение хромоген-

ной реакции вне анализируемого раствора позволяет исключить мешающее влияние компонентов матрицы анализируемого объекта и, следовательно, этап пробоподготовки. Простота нового оборудования позволяет проводить определение непосредственно на месте пробоотбора. Аналитические перспективы применения разработанной методики показаны на примере анализа природных вод. Использование методики позволит исключить дорогостоящие реактивы и сократить расходы приблизительно в 100 раз, что особенно актуально при проведении мониторинговых исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. В 2 частях. Часть 1 / под ред. Л.В. Боевой. Ростов-на-Дону, «НОК», 2009. 1044 с.
2. Bujes-Garrido J., Arcos-Martínez M.J. Development of a wearable electrochemical sensor for voltammetric determination of chloride ions // Sensors and Actuators B: Chemical. 2017. V. 240. P. 224-228.
3. Mesquita R.B.R., Fernandes S.M.V., Rangel A.O.S.S. Turbidimetric determination of chloride in different types of water using a single sequential injection analysis system // Journal of Environmental Monitoring. 2002. V. 4, № 3. P. 458-461.
4. Chen A., Cheng H., Qin B., Xu Y., Li R., Tai Z. Rapid determination of chloride using silver triangular nanoplates // Analytical Letters. 2015. V. 48, № 14. P. 2223-2233.
5. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2006. 304 с.
6. Горбунова М.О., Баян Е.М., Войцеховская Е.В. Глюкотест для контроля качества продовольственного сырья и пищевых продуктов // Ж. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 11. С. 1224-1228.
7. Получение реактивных индикаторных бумаг с треугольными нанопластинками серебра для химического анализа / В.В. Апяри и [др.] // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2017. Т. 58. № 4. С. 170-177.
8. Горбунова М.О., Кононова А.Ю., Втулкина В.Э. Индикаторный порошок с использованием метилового оранжевого для визуально-тестового определения свободного хлора в воде // Вода: химия и экология. 2014. № 3. С. 84-88.
9. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение меди(II) с использованием неокупроина, иммобилизо-

ванного в полиметакрилатной матрице // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20, № 4. С. 330-336.

10. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В. Определение фторид- и хлорид-ионов с использованием реагентов, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75, № 7. С. 8-11.

11. Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Тессман А.Б. Применение кремнезема с привитыми группами оксипролина для одновременного ионохроматографического определения натрия, хлорида, и анионов дикарбоновых кислот // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2000. Т. 41, № 4. С. 255-258.

12. Горбунова М.О., Абакумова Ю.В. Тест-метод количественного определения хлоридов в воде с использованием газовой экстракции хлора // Вода: химия и экология. 2012. № 3. С. 95-99.

13. Горбунова М.О., Кононова А.Ю., Втулкина В.Э. Экстракционное визуально-тестовое и цветометрическое определение хлора в воде с использованием реактивной индикаторной бумаги, импрегнированной метиловым оранжевым // Вода: химия и экология. 2014. № 12. С. 76-80.

14. Горбунова М.О., Жихарева Н.Н. Тест-метод количественного определения хлора в воде с предварительным извлечением потоком воздуха // Вода: химия и экология. 2010. № 2. С. 33-37.

15. Горбунова М.О., Никулина Н.Л. Тест-метод определения микроколичеств ртути в пищевых продуктах // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 1997. № 2-3. С. 75-77.

16. Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А. Аналитическая химия элементов. Хлор. М.: Наука, 1983. 200 с.

17. Джадд Д., Выщетки Г.М. Цвет в науке и технике. М.: Мир, 1978. 592 с.

18. Апыри В.В. Применение цифрового аппарата и компьютерной обработки данных для органических веществ с использованием диазотированного пенополиуретана // Ж. аналит. химии. 2008. Т. 63, № 6. С. 581-588.

19. Качество поверхностных вод Российской Федерации / Ежегодник ГХИ. 2016. 551 с.

20. ГОСТ Р 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ, 2013. 31 с.

REFERENCES

1. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu poverkhnostnykh vod sushi. Chast'1* [Guidelines for the chemical analysis of surface waters of the land. Part 1]. Rostov-on-Don, the NOC, 2009. 1044 p. (in Russian).

2. Bujes-Garrido J., Arcos-Martínez M.J. Development of a wearable electrochemical sensor for voltammetric determination of chloride ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, vol. 240, pp. 224-228. DOI: 10.1016/j.snb.2016.08.119.

3. Mesquita R.B.R., Fernandes S.M.V., Rangel A.O.S.S. Turbidimetric determination of chloride in different types of water using a single sequential injection analysis system. *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, vol. 4, no. 3, pp. 458-461. DOI: 10.1039/b200456a.

4. Chen A., Cheng H., Qin B., Xu Y., Li R., Tai Z. Rapid determination of chloride using silver triangular nanoplates. *Analytical Letters*, 2015, vol. 48, no. 14, pp. 2223-2233. DOI: 10.1080/00032719.2015.1025276.

5. Zolotov Iu.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. *Khimicheskie testmetody analiza* [Chemical test methods of analysis]. Moscow, Editorial URSS, 2006. 304 p. (in Russian).

6. Gorbunova M.O., Bayan E.M., Voitsikhovskaya E.V. A glucotest for the quality control of food raw materials and products. *Journal of Analytical Chemistry*, 2010, vol. 65, no. 11, pp. 1198-1202. DOI: 10.1134/S1061934810110171.

7. Apiary V.V., Furletov A.A., Garshev A.V., Volkov P.A., Gorbunova M.O., Shevchenko A.V. [Receiving reactive indicator papers with triangular nanoplastics of silver for chemical analysis]. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2017, vol. 58, no. 4, pp. 170-177 (in Russian).

8. Gorbunova M.O., Kononova A.Yu., Vtulkina V.E. [Indicator powder using methyl orange for visually-test determination of free chlorine in water]. *Water: chemistry and ecology*, 2014, no. 3, pp. 84-88 (in Russian).

9. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Gavrilenko M.A. [The determination of copper(II) using neocuproine immobilized in a polymethacrylate matrix]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 4, pp. 330-336. DOI: 10.15826/analitika.2016.20.4.001 (in Russian).

10. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V. [Determination of fluoride and chloride ions by using reagents immobilized in polymethacrylate matrix]. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Materials diagnostics], 2009, vol. 75, no. 7, pp. 8-11 (in Russian).

11. Ivanov A.V., Nesterenko P.N., Tessman A.B. [Application of silicone with private oxypoline groups for simultaneous ionochromatographic determination of sodium, chloride and anions of dicarbonic acids]. *Moscow University Chemistry Bulletin, Series 2: Chemistry*, 2000, vol. 41, no. 4, pp. 255-258 (in Russian).

12. Gorbunova M.O., Abakumova Yu.V. [Test method for semiquantitative determination of chlorides in water using gas extraction of chlorine]. *Water: chemistry and ecology*, 2012, no. 3, pp. 95-99 (in Russian).

13. Gorbunova M.O., Kononova A.Yu., Vtulkina V.E. [Extractive visual test and colorimetric determination of chlorine in water using reactive indicator paper impregnated with methyl orange]. *Water: chemistry and ecology*, 2014, no. 12, pp. 76-80 (in Russian).

14. Gorbunova M.O., Zhikhareva N.N. [Test method for semiquantitative determination of chlorine in water with preliminary extraction by air flow]. *Water: chemistry and ecology*, 2010, no. 2, pp. 33-37 (in Russian).

15. Gorbunova M.O., Nikulina N.L. [Test method for the determination of microquantities of mercury in foodstuffs]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Pishchevaia Tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Food technology], 1997, no. 2-3, pp. 75-77 (in Russian).

16. Frumina N.S. *Analiticheskaya khimiya elementov. Khlor* [Analytical chemistry of elements. Chlorine]. Moscow, Science, 1983. 200 p. (in Russian).

17. Judd D.B., Vyshchetsky G.M. *Color in Business, Science, and Industry*. 3th ed. New York, John Wiley and Sons, 1975. 576 p.

18. Apyari V.V., Dmitrienko S.G. Using a digital camera and computer data processing for the determination of organic substances with diazotized polyurethane foams. *Journal of Analytical Chemistry*, 2008, vol. 63, no. 8, pp. 530-537. DOI: 10.1134/S1061934808060038.

19. *Kachestvo poverkhnostnykh vod Rossiiskoi Federatsii* [The quality of surface waters of the Russian Federation]. *Ezhegodnik GKHI* [Yearbook GHI]. 2016. 551 p. (in Russian).

20. *GOST R 31861-2012. Voda. Obshchie trebovaniia k otboru prob* [Russian]

21. State Standard 31862-2012. Water. General requirements for sampling]. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 31 p. (in Russian).